

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09192653 A**(43) Date of publication of application: **29 . 07 . 97**

(51) Int. Cl. **C02F 1/28**
B01D 15/00
B01D 71/40
B01J 20/26
C08F 12/02
C08F212/02

(21) Application number: **08010839**(22) Date of filing: **25 . 01 . 96**(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**(72) Inventor: **CHIYOU KOSEI**
ANAZAWA TAKANORI

(54) **ABSORBING METHOD OF CHLORINE-BASED
 ORGANIC SOLVENT AND WATER TREATING
 APPARATUS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To excellently absorb a chlorine-based organic solvent in water over the wide range of the concentration and to keep high absorption capacity even in the range from a very low concentration of 5-100ppb equilibrium concentration to a low concentration.

SOLUTION: In the absorbing method of the chlorine-based organic solvent, the water containing the chlorine-based organic solvent is allowed to come into contact with a porous body (A) composed of a

non-cross-linked high polymer of one or more kinds selected from among polystyrene, polymethyl (metha) acrylate and styrene-methyl (metha) acrylate copolymer, for example, a granular porous body of polystyrene having 10-1000m²/g surface area; and a water treating apparatus is obtained by incorporating the porous body (A) as a water treating material. Further, even in the case chlorine is contained in water, the absorbing capacity for chlorine-based organic solvent is not reduced without disorbing the chlorine-based organic solvent once absorbed in water treatment, and this method is especially suited for city water making and reuse of the city water.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-192653

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28	Z A B		C 0 2 F 1/28	Z A B A
B 0 1 D 15/00			B 0 1 D 15/00	K
71/40			71/40	
B 0 1 J 20/26			B 0 1 J 20/26	J
C 0 8 F 12/02			C 0 8 F 12/02	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-10839

(22)出願日 平成8年(1996)1月25日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 張 潤生

茨城県つくば市松代4-11-2-424-107

(72)発明者 穴沢 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-4

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 塩素系有機溶剤の吸収方法および水処理装置

(57)【要約】

【解決手段】 塩素系有機溶剤を含有する水を、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレートおよびスチレン-メチル(メタ)アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体からなる多孔質体

(A)、例えば表面積10~1000m²/gの粒状のポリスチレン多孔質体に接触させる塩素系有機溶剤の吸収方法、及び該多孔質体(A)を水処理用材料として組み込んだ水処理装置。

【効果】 水中の塩素系有機溶剤を広い濃度範囲に渡って良く吸収し、吸収容量も高く、平衡濃度が5~100ppbという極低濃度から低濃度の範囲においても高い吸収容量を維持する。更に、水に塩素が含有されている場合であっても、塩素系有機溶剤の吸収容量が低下せず、一度吸収した塩素系有機溶剤は水処理中に溶出することがなく、特に上水の造水や上水の再処理に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレートおよびスチレン-メチル（メタ）アクリレート共重合体からなる群から選ばれる 1 種以上の非架橋重合体からなる多孔質体（A）に、塩素系有機溶剤を含有する水を接触させることを特徴とする塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 2】 多孔質体（A）が、ベット法で測定された表面積が $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質体である請求項 1 記載の塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 3】 多孔質体（A）が、水銀圧入法で測定された孔径分布において $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にピークを有する多孔質体である請求項 1 または 2 記載の塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 4】 多孔質体（A）が、粒子状の多孔質体である請求項 1、2 または 3 に記載の塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 5】 多孔質体（A）が中空糸状の多孔質体であり、かつ塩素系有機溶剤を含有する水を該中空糸状の多孔質体で濾過する請求項 1、2 または 3 に記載の塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 6】 多孔質体（A）が、ポリスチレン多孔質体である請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 7】 塩素系有機溶剤を含有する水の塩素系有機溶剤の濃度が、 $30 \sim 1000$ 重量 ppm である請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の塩素系有機溶剤の吸収方法。

【請求項 8】 ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレートおよびスチレン-メチル（メタ）アクリレート共重合体からなる群から選ばれる 1 種以上の非架橋重合体からなる多孔質体（A）を水処理用材料として組み込んでなることを特徴とする水処理装置。

【請求項 9】 多孔質体（A）が、ベット法で測定された表面積が $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質体である請求項 8 記載の水処理装置。

【請求項 10】 多孔質体（A）が、粒子状の多孔質体である請求項 8 または 9 記載の水処理装置。

【請求項 11】 水処理用材料として、粒子状の多孔質体と、活性炭とを組み込んでなり、かつ該粒子状の多孔質体が水流路において活性炭より前に設置されている請求項 10 記載の水処理装置。

【請求項 12】 多孔質体（A）が中空糸状の多孔質体であり、処理される水が該中空糸状の多孔質体で濾過されるよう構成されている請求項 8 または 9 記載の水処理装置。

【請求項 13】 水処理用材料として、中空糸状の多孔質体と活性炭とを組み込んでなり、かつ該中空糸状の多孔質体が水流路において活性炭より後に設置されている請求項 12 に記載の水処理装置。

【請求項 14】 多孔質体（A）が、ポリスチレン多孔質体である請求項 8～13 のいずれか 1 つに記載の水処理装置。

【請求項 15】 上水用浄水器である請求項 8～14 のいずれか 1 つに記載の水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水に溶解している塩素系有機溶剤を吸着・吸収することにより除去、回収または濃縮する用途、例えば、上水用上水器、造水、排水処理などの分野で有用な塩素系有機溶剤の吸着・吸収方法、および水処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、洗浄や洗濯に使用された塩素系有機溶剤の井水への混入など、飲料水への塩素系有機溶剤の混入が問題となっている。また、塩素系有機溶剤の工業的使用量の増加に伴い、これを含有する水の廃水処理の必要性も高まっている。

【0003】水に溶解している塩素系有機溶剤を除去、回収または濃縮する方法の一つに吸着法があり、吸着剤として活性炭、ゼオライト、シリカゲルなどの無機多孔質体が多く用いられて来た。しかし、これらは気体中の塩素系有機溶剤蒸気の吸着には優れた性能を示すものの、水に溶解している塩素系有機溶剤の除去や回収に関しては不十分なものであった。即ち、水溶液中の塩素系有機溶剤の飽和吸着量は気体中の塩素系有機溶剤蒸気の飽和吸着量の百分の一から千分の一程度に過ぎないことが知られている。従って、使用初期には高い吸着力を示すものの、すぐに吸着力が低下するという欠点があった。また、上水道水のように水に塩素が含まれる場合には、塩素系有機溶剤の吸着容量が更に低下する上、時によっては一旦吸着した塩素系有機溶剤を塩素との交換吸着により再放出し、処理水の塩素系有機溶剤濃度が処理前の濃度より高くなる場合もあった。

【0004】一方、同じ目的で有機高分子多孔質体を吸着剤として使用する方法も知られている。米国特許第 4263407 号公報には、特定の方法で調製されたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体の多孔質体が、水に溶解した四塩化炭素、フェノール、クメンなどの吸着に市販のジビニルベンゼン架橋ポリスチレンの 1.2～1.6 倍の吸着力を示すことが開示されている。特開昭 59-147606 号公報には、多孔質化されたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を用いる、水溶液からのアルコール類、ケトン類、アルデヒド類、有機酸、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル類、エステル類などの有機物の吸着分離法が開示されている。特開平 2-43948 号公報には、水溶液中の疎水性有機物の吸着除去剤として、スチレン系モノマー-親水性モノマー-ジビニルベンゼンの 3 元共重合体が開示されている。また、特開平 2-274702 号公報には、特定の架橋度

を有する架橋ポリスチレンをハロアルキル化処理、例えばクロロメチル化処理した多孔質ビーズによる有機物質、特に炭化水素またはハロゲン化炭化水素の回収方法が開示されている。その他にも、上水に含まれる塩素とトリハロメタンの除去を目的として、架橋ポリスチレン多孔質体をベースとしたイオン交換樹脂が吸着剤として使用されている例もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの技術の流れを見ると、架橋ポリスチレンが水に溶解している有機溶剤を吸着することは古くから知られており、吸着量を増加させる試みや取扱い性を向上させる試みが続けられてきた。しかしながら、スチレンージビニルベンゼン共重合体多孔質体のような架橋ポリスチレン多孔質体は、上水、なかでも飲料水のように低濃度、例えば5~100ppbの濃度で塩素系有機溶剤を含有する水に対して吸着・吸収容量が低下するという課題があり、また親水性モノマーの導入やハロアルキル化などの改良が加えられた架橋ポリスチレン系多孔質体は、塩素系有機溶剤の吸着・吸収容量が全般的に低いという課題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水に溶解している塩素系有機溶剤の除去や回収に高い性能を有する吸着・吸収体について鋭意検討した結果、ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレートおよびスチレンーメチル（メタ）アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体で構成された多孔質体に塩素系有機溶剤を含有する水を接触させると、①該多孔質体が既知の架橋ポリスチレン多孔質体や活性炭等の無機系吸着剤に比べて極低濃度から高濃度までの広い濃度範囲に渡って水中の塩素系有機溶剤を良く吸着・吸収し、その吸着・吸収容量が高いこと、即ち塩素系有機溶剤に対する吸着・吸収容量が平衡濃度（多孔質体と水溶液の間で平衡状態にある時の水溶液中の塩素系有機溶剤濃度。近似的には処理された水の塩素系有機溶剤濃度）が5~1000ppbとなる範囲において活性炭の2~20倍にも上り、架橋ポリスチレン多孔質体では吸着・吸収容量が低下する5~100ppbという極低濃度から低濃度の範囲においても高い吸着・吸収容量を維持すること、②水に塩素が含有されている場合であっても、トリクロロエチレンの吸収容量の低下や、一度吸収したトリクロロエチレンの再放出がないこと、更に③該多孔質体を塩素系有機溶剤の吸着・吸収用材料として組み込んでなる水処理装置は塩素系有機溶剤を含有する水の水処理装置として好適であること等を見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち、本発明は、(1) ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレートおよびスチレンーメチル（メタ）アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体からなる多孔質体(A)に、

塩素系有機溶剤を含有する水を接触させることを特徴とする塩素系有機溶剤の吸収方法、(2) 多孔質体

(A)が、ベット法で測定された表面積が10~1000m²/gの多孔質体である上記(1)記載の塩素系有機溶剤の吸収方法、(3) 多孔質体(A)が、水銀圧入法で測定された孔径分布において0.02~5μmの範囲にピークを有する多孔質体である上記(1)または

(2)記載の塩素系有機溶剤の吸収方法、(4) 多孔質体(A)が、粒子状の多孔質体である上記(1)、

10 (2)または(3)に記載の塩素系有機溶剤の吸収方法、(5) 多孔質体(A)が中空糸状の多孔質体であり、かつ塩素系溶剤を含有する水を該中空糸状の多孔質体で濾過する上記(1)、(2)または(3)に記載の塩素系有機溶剤の吸収方法、(6) 多孔質体(A)がポリスチレン多孔質体である上記(1)~(5)のいずれか1つに記載の塩素系有機溶剤の吸収方法、(7) 塩素系有機溶剤を含有する水の塩素系有機溶剤の濃度が、30~1000重量ppbである上記(1)~

20 (6)のいずれか1つに記載の塩素系有機溶剤の吸収方法、

【0008】(8) ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレートおよびスチレンーメチル（メタ）アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体からなる多孔質体(A)を水処理用材料として組み込んでなることを特徴とする水処理装置、(9)

多孔質体(A)が、ベット法で測定された表面積が10~1000m²/gの多孔質体である上記(8)記載の水処理装置、(10) 多孔質体(A)が、粒子状の多孔質体である上記(8)または(9)記載の水処理装置、(11) 水処理用材料として、粒子状の多孔質体と、活性炭とを組み込んでなり、かつ該粒子状の多孔質体が水流路において活性炭より前に設置されている上記(10)記載の水処理装置、(12) 多孔質体(A)が中空糸状の多孔質体であり、処理される水が該中空糸状の多孔質体で濾過されるよう構成されている上記

(8)または(9)記載の水処理装置、(13) 水処理用材料として、中空糸状の多孔質体と活性炭とを組み込んで成り、かつ該中空糸状の多孔質体が水流路において活性炭より後に設置されている上記(12)に記載の水処理装置、(14) 多孔質体(A)が、ポリスチレン多孔質体である上記(8)~(13)のいずれか1つに記載の水処理装置、および、(15) 上水用浄水器である上記(8)~(14)のいずれか1つに記載の水処理装置を提供するものである。

【0009】なお、本発明において多孔質体(A)が塩素系有機溶剤を吸着・吸収する機構については明瞭ではなく、有機溶剤の一部は多孔質体表面に吸着されるであろうし、有機溶剤が先ず多孔質体表面に吸着された後にそれを構成する重合体に吸収される場合もあろう。本発明においては、多孔質体(A)の塩素系有機溶剤吸着・

吸収量が、多孔質体の表面積から計算されるラングミュア吸着モデルによる飽和吸着量の数倍以上に達することもあり、吸着と吸収とを併せて吸収と称する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で塩素系有機溶剤の吸収に用いる多孔質体(A)は、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレートおよびスチレン-メチル(メタ)アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体から構成されてなる多孔質体を言う。尚、ここでメチルメタクリレートおよび/またはメチルアクリレートを合わせてメチル(メタ)アクリレートと記載する。また、非架橋重合体とは、実質的に架橋していない重合体を言い、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、塩化メチレンまたはトルエンに可溶な重合体が挙げられる。更に、この非架橋重合体は、非晶性重合体であることが好ましい。非架橋重合体の平均分子量は、特に限定する必要はないが、多孔質体の強度や多孔質体の製造の容易さから、重量平均分子量にして5万~100万であることが好ましく、10万~50万であることがさらに好ましい。ただし、分岐の有無や程度は限定されない。

【0011】上記多孔質体(A)を構成するポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレートおよびスチレン-メチル(メタ)アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体は、スチレン、メチル(メタ)アクリレート以外の共重合成分を含有したものであってもよい。また、その他の混合成分、例えば有機重合体、無機多孔質体、微生物繁殖防止剤などを含有させることもできる。

【0012】スチレン、メチル(メタ)アクリレート以外の共重合成分、およびその添加量としては、共重合により水との接触角が変化しないか、やや大きくなる成分または添加量であることが好ましい。即ち、25℃における水との接触角の変化が無添加の重合体に比べて+10°以下で、かつ-5°以上であることが好ましく、+5°以下で、かつ-0°以上であることが特に好ましい。水との接触角の変化がこの範囲外では、塩素系有機溶剤の吸収容量に劣ったものとなる。

【0013】好ましい共重合成分の例としては、 α -メチルスチレン等のアルキル置換スチレン、ブチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。これらは、共重合させても吸収性能の低下を招きにくい。また、フッ素含有モノマー等の疎水性の強い基を含有するモノマーも用いることができる。しかしながら、実質的にスチレン単独重合体、メチル(メタ)アクリレート単独重合体、またはスチレンとメチル(メタ)アクリレートのみ共重合体であることが好ましく、スチレン単独重合体であることが最も好ましい。

【0014】ここで、多孔質体の水との接触角は、多孔質構造の影響を受け、素材重合体の水との接触角を正確

に反映しないことがあるため、本発明における接触角とは、同じ素材で構成された表面が滑らかな非多孔質重合体の水との接触角を言う。非多孔質重合体の水との接触角を測定するには、多孔質体を製造する場合と同じ重合体を用いて、通常溶剤キャスト法や熔融成形法により、多孔質でない成形物を成形して測定できる。接触角の測定は周知の方法に従えば良く、例えば実験化学講座、18巻、98頁、丸善、1978等が挙げられるが、本発明では協和科学株式会社製の液滴法CA-B型接触角計を用いた測定法を採用する。

【0015】本発明に使用する多孔質体(A)は、互いに連通した細孔、いわゆる連通孔を有するものであり、その表面積は、 $1\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $10\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましく、 $30\sim300\text{m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。ここで言う多孔質体(A)の表面積は、ベット法(窒素ガス吸着法)により測定できる。尚、水銀圧入法(水銀ポロシメーター)による平均細孔径(または細孔径分布)と空隙率の測定値から、細孔が円筒形であると仮定して多孔質体の表面積を計算することも可能であるが、水銀圧入法による表面積は通常ベット法より小さく測定される。

【0016】また、多孔質体(A)は、水銀圧入法で測定した孔径分布が、孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲において $0.02\sim5\mu\text{m}$ にピークを有するものであることが好ましく、 $0.1\sim1\mu\text{m}$ にピークを有するものであることが更に好ましい。これは孔径 $10\mu\text{m}$ を越える範囲において他のピークが存在する多孔質体を排除するものではないが、孔径 $10\mu\text{m}$ を越える範囲にはピークが存在しないことが好ましい。孔径が過小であると吸収に時間を要し、過大であると実質的な表面積が小さくなり、これまた吸収に要する時間が増大する。吸収に要する時間が増すと、水処理装置とした場合、処理された水の中の塩素系有機溶剤濃度があまり低くならない。

【0017】多孔質体(A)の深さ方向の細孔径分布については特に限定する必要はなく、孔径の分布状態が表面から内部までほぼ均一であるいわゆる等方性多孔質体であってもよいし、表面と内部で細孔径の分布状態が異なる異方性の多孔質体であってもよい。異方性多孔質体においては表面の細孔径が大きく、内部に行くほど小さくなる構造が、吸収速度や耐久性の面から好ましい。

【0018】多孔質体(A)の形状は、粒子状(粉末状)、チップ状、繊維状、フィルム状、中空糸状、その他任意の形状であってよいが、直径 $0.05\sim5\text{mm}$ 、なかでも直径 $0.1\sim2\text{mm}$ の粒子状、例えば球状であることが好ましい。球状である場合は真球である必要はなく、概ね球状であればよい。粒子の粒径は揃っていることが好ましい。多孔質体(A)は、また、直径 $0.01\sim1\text{mm}$ 、なかでも直径 $0.05\sim0.5\text{mm}$ の繊維状であることも好ましい。繊維は断面が円である必要は

なく、異形断面系であってよい。粒子または繊維の直径を、上記の値未満にすると圧力損失の増加や取扱性の悪化を招き、上記の値より大きくすると吸収速度の低下を招く。更に、多孔質体(A)が中空系状またはフィルム状であり、これで処理水を濾過するように通水する使用方法も、接触効率が向上し、バクテリアやサビ等の異物除去を兼用できるため好ましい。

【0019】多孔質体(A)の製造方法は任意であり、例えばポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレートおよびスチレンーメチル(メタ)アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体の溶剤溶液を目的の形状に賦形した状態で、非溶剤に接触させて凝固させた後、非溶剤を分離する方法により製造することができる。具体的には、該重合体の溶液を液滴状に押し出したり滴下した後、非溶剤中に浸漬して凝固させ、次いで非溶剤を分離することにより球形の多孔質体を製造できるし、同じく繊維状やフィルム状、または芯剤と共に中空系状に押し出した後、非溶剤中に浸漬して凝固させ、次いで非溶剤を分離することにより、それぞれの形状の多孔質体を製造できる。フィルム状の多孔質体は、また、金属板、ポリマーフィルム、不織布などの支持体上に流延した状態で非溶剤中に浸漬して凝固させ、その後非溶剤と、必要に応じて支持体とを除去することによっても製造できる。これらの多孔質体は、例えば不織布などの支持体と一体化されたものであっても良い。

【0020】また、例えば該重合体と溶剤および非溶剤との混合溶液を目的の形状に賦形した状態で、非溶剤に接触させる代わりに、冷却または乾燥して凝固させた後、非溶剤を分離することにより製造することもできる。

【0021】多孔質体(A)の製造に使用する溶剤は、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレートおよびスチレンーメチル(メタ)アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体を5重量%以上溶解可能な溶剤の中から選択することができ、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)やN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)やN-メチルピロリドンなどの含窒素有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、トルエンなどの炭化水素系溶剤、ジクロロメタンなどの塩素系有機溶剤、ブチルセロソルブなどのアルコール系溶剤、ジメチルスルホキシド等の含イオウ有機溶剤、等を挙げることができる。これらの中で、水と混和する溶剤が、水を非溶剤として使用できるため、生産性や生産時の安全性の面で好ましい。

【0022】また、非溶剤としては、水、メタノールやエチレングリコールなどのアルコール類、ミリスチン酸エチルなどの高級脂肪酸エステル類、イオン系あるいはノニオン系界面活性剤、水溶性物質の水溶液などを挙

げることができる。勿論、これらの混合物であって良い。これらの中で、水が、生産性や生産時の安全性の面で好ましい。

【0023】本発明の吸収方法の対象となる塩素系有機溶剤を含む水の種類や性状は、任意であり、塩素系有機溶剤を含有する水であれば塩類や他の有機物などの第3成分をも溶質や分散質として含む水であっても良い。例えば上水、井戸水、工業用水、洗浄廃水等の工業廃水、海水等を挙げることができる。

【0024】塩素系有機溶剤を含有する水の塩素系有機溶剤濃度には特に制約はなく、飽和溶解度以下の任意の濃度であって良いし、飽和溶解度以上の塩素系有機溶剤を含有する分散液であっても良い。本発明の吸収方法においては、塩素系有機溶剤の濃度の広い範囲に渡って、架橋ポリスチレン多孔質体や活性炭等の無機系吸着剤に比べて大きな吸収容量を示すが、処理前の水の中の塩素系有機溶剤濃度が10~100000重量ppb(ppbは10⁻⁹を示す。以下、重量ppbを単にppbと記載する)である水の処理に効果的であり、30~10000ppbである水の処理にさらに効果的であり、なかでも30~1000ppbであるような低濃度の水の処理に対して特に効果的である。

【0025】また、処理後の水の塩素系有機溶剤濃度が1~1000ppbとなるような処理に効果的であり、5~300ppbとなるような処理に更に効果的である。

【0026】本発明の吸収法により多孔質体(A)に吸収された塩素系有機溶剤は、加熱、減圧、乾燥、洗浄等により、分離回収することができる。また、これらの操作により、多孔質体の吸着容量の回復を図ることも可能である。

【0027】本発明の水処理装置は、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、およびスチレンーメチル(メタ)アクリレート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の非架橋重合体からなる多孔質体(A)を水処理用材料として組み込んでなることを特徴とする水処理装置であり、上水の造水装置や排水処理装置として使用することができる。特に簡便な家庭用浄水器として有用である。

【0028】本発明の水処理装置の構造は、多孔質体(A)を水中の水処理用材料として組み込むこと、即ち多孔質体(A)が水と接触するように組み込むこと以外は任意であり、例えば固定床式、移動床式、流動床式、分散式、浸漬式、濾過式などの構造を採ることができる。これらの中で、固定床式またはろ過式が好ましい。

【0029】固定床式の水処理装置における水と多孔質体(A)の接触時間は、処理する水の量、水に含有する塩素系有機溶剤の濃度、多孔質体(A)の量や性状等によっても異なるが、1秒~60分が好ましく、3秒~1分が更に好ましい。接触時間を長くするほど、また接触

する多孔質体 (A) の量を増やすほど処理された水の中の塩素系有機溶剤残留濃度は低くなる。また、粒子状または繊維状多孔質体の直径を小さくするほど接触時間を短くできるが、固定床式においては圧力損失が大きくなるというデメリットも生じる。接触時間は、水の流量と水処理装置内の水の滞留容量により決定されるから、水処理装置中の多孔質体 (A) を充填してある空間容量の設計により調節することができる。

【0030】固定床式の水処理装置の圧力損失は、目的とする処理流量に於いて 0.2 メガパスカル (MPa) 以下であることが好ましい。固定床式においては、多孔質体 (A) の充填部の流路断面積を大きくすることにより圧力損失を低下させることができる。多孔質体 (A) として繊維状多孔質体を使用すると圧力損失を少なくでき好ましい。繊維状多孔質体は、束状や織編物状にして組み込むことができる。

【0031】また、ろ過式の水処理装置は、平膜状、管状膜状または中空糸状等、なかでも好ましくは中空糸状に成形した多孔質体 (A) を水のろ過膜として組み込んだものであり、多孔質体 (A) をろ過膜として使用することにより、バクテリアや錆などの微粒子の除去と塩素系有機溶剤の除去を兼ねさせることができるという利点がある。

【0032】更に、本発明の水処理装置としては、水処理用材料として他の吸着剤、例えば活性炭などの無機系吸着剤も同時に組み込まれたものであることも好ましい。この場合、多孔質体 (A) と無機系吸着剤の水流路における前後関係は任意であり、水が多孔質体 (A) と接触した後、無機系吸着剤と接する方式、その逆、あるいは多孔質体 (A) と無機系吸着剤とを混合して設置し、水が実質的に同時に接する構造等を探り得る。固定床式、移動床式、流動床式、分散式または浸漬式の場合には、水が多孔質体 (A) と接触した後に無機系吸着剤と接する方式が、処理された水の中の塩素系有機溶剤濃度が低くなり、処理容量が増し、間欠的使用に際して水処理装置中で雑菌の繁殖が少なくなるといった効果を有するため好ましい。ろ過式の水処理装置の場合には、水処理装置中で繁殖したバクテリア類を除去するため、無機系吸着剤の後に多孔質体 (A) を設置することが好ましい。

【0033】本発明の水処理装置の容量は、水中の塩素系有機溶剤濃度、処理された水の中の残留濃度の目標値、処理総量の目標値などにより変わり得るが、簡単な実験により最適化することができる。

【0034】一方、本発明で用いる多孔質体 (A) は、多孔質体 (A) を構成する重合体が溶剤に可溶であるため、多孔質体 (A) を成形する方法や多孔質体の形状に自由度が高く、生産性の高い多孔質体 (A) の製造法を選択できること、市販のポリスチレンやポリメチル (メタ) アクリレートを利用できるため、安価に多孔質体

(A) を製造できること等の利点も有する。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、もとより、これらに本発明が限定されるものではない。また実施例中の部数は全て重量部である。

【0036】なお、水中のトリクロロエチレン濃度の測定は、JIS K0125の方法によった。即ち、試験液を 40 ml 採取し、n-ヘキサンを加えて震とうし、静置した後、n-ヘキサン層を電子補護検出型ガスクロマトグラフ (ECD ガスクロマトグラフ) にかけてトリクロロエチレン濃度を測定し、検量線と比較する方法により求めた。

【0037】製造例 1

本製造例ではポリスチレン多孔質体の製造例を示す。重量平均分子量 10 万のポリスチレン 20 部を N, N-ジメチルアセトアミド 80 部に溶解した溶液を直径 0.36 mm のノズルから攪拌しているメタノール中へ押出して凝固させた後、水およびメタノールにて洗浄し、真空乾燥することによりポリスチレンからなる直径約 1 mm の球状の多孔質体 (1) を得た。

【0038】この多孔質体 (1) を液体窒素温度で半分に切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、多孔質体 (1) の全体にわたって約 2 μ m の細孔が認められた。また、半分に切断した多孔質体 (1) をカルロエルバ社製の水銀圧入型ポロシメーターにて測定したところ、孔径 10 μ m 以下の範囲における孔径分布のピークは 1.7 μ m であり、表面積は 21.2 m²/g であった。また、ベット法により測定された表面積は 30.9 m²/g であった。

【0039】一方、重量平均分子量 10 万のポリスチレン 20 部を N, N-ジメチルアセトアミド 80 部に溶解した溶液をガラス板上に流延し、60℃の熱風乾燥器中で乾燥させることにより得た非多孔質フィルムの水との接触角を共和界面化学株式会社製の液滴法 CA-D 型接触角計を用いて測定したところ、接触角は 91° であった。

【0040】製造例 2

本製造例ではポリメチルメタクリレート多孔質体の製造例を示す。重量平均分子量 11 万のポリメチルメタクリレート 20 部を N, N-ジメチルアセトアミド 80 部に溶解した溶液を直径 0.36 mm のノズルから攪拌しているメタノール中へ押出して凝固させた後、水およびメタノールにて洗浄し、真空乾燥することによりポリメチルメタクリレートからなる直径約 1 mm の球状の多孔質体 (2) を得た。

【0041】この多孔質体 (2) を液体窒素温度で半分に切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、多孔質体 (2) の全体にわたって約 2 μ m の細孔が認められた。また、半分に切断した多孔質体

(2) をカルロエルバ社製の水銀圧入型ポロシメーターにて測定したところ、孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における孔径分布のピークは $1.65\ \mu\text{m}$ であり、表面積は $23.8\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。また、ベツト法により測定された表面積は $32.7\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0042】一方、重量平均分子量 11 万のポリメチルメタクリレート 20 部を N, N-ジメチルアセトアミド 80 部に溶解した溶液をガラス板上に流延し、 60°C の熱風乾燥器中で乾燥させることにより得た非多孔質フィルムの水との接触角を共和界面化学株式会社製の液滴法 C-A-D 型接触角計を用いて測定したところ、接触角は 70° であった。

【0043】製造例 3

本製造例ではスチレン-メチルメタクリレート共重合体の多孔質体の製造例を示す。スチレン 50 部、メチルメタクリレート 50 部、ベンゾイルパーオキサイド 1 部およびメチルエチルケトン 50 部の混合溶液を $60\sim 80^\circ\text{C}$ にて 8 時間反応させた後、メタノール中に投入して、重量平均分子量約 13 万のスチレン-メチルメタクリレート共重合体を得た。

【0044】この共重合体 20 部を N, N-ジメチルアセトアミド 80 部に溶解した溶液を直径 $0.36\ \text{mm}$ のノズルから攪拌しているメタノール中へ押出して凝固させた後、水およびメタノールにて洗浄し、真空乾燥することによりスチレン-メチルメタクリレート共重合体からなる直径約 $1\ \text{mm}$ の球状の多孔質体 (3) を得た。

【0045】この多孔質体 (3) を液体窒素温度で半分 に切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、全体に渡って、約 $1\ \mu\text{m}$ の細孔が認められた。また、半分に切断した多孔質体 (3) をカルロエルバ社製の水銀圧入型ポロシメーターにて測定したところ、孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における孔径分布のピークは $0.98\ \mu\text{m}$ であり、表面積は $35.9\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。また、ベツト法により測定された表面積は $48.6\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0046】一方、重量平均分子量約 13 万のスチレン-メチルメタクリレート共重合体 20 部を N, N-ジメチルアセトアミド 80 部に溶解した溶液をガラス板上に流延し、 60°C の熱風乾燥器中で乾燥させることにより得た非多孔質フィルムの水との接触角を共和界面化学株式会社製の液滴法 C-A-D 型接触角計を用いて測定したところ、接触角は 83° であった。

【0047】製造例 4

本製造例ではポリスチレンの中空糸状多孔質体の製造例を示す。重量平均分子量 24 万のポリスチレン 30 部を N, N-ジメチルアセトアミド 70 部に溶解した溶液を 2 重円環ノズルから 90 重量%メタノール水溶液を芯としてメタノール中へ引き取りながら押出して凝固させた後、水およびメタノールにて洗浄し、真空乾燥することによりポリスチレンからなる外径 $1.7\ \text{mm}$ 、内径 $1.$

$2\ \text{mm}$ の中空糸状の多孔質体 (4) を得た。

【0048】この多孔質体 (4) を切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、全体に渡って、約 $1\ \mu\text{m}$ の細孔が認められた。また、約 $5\ \text{mm}$ の長さ に切断した多孔質体 (4) をカルロエルバ社製の水銀圧入型ポロシメーターにて測定したところ、孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における孔径分布のピークは $1.05\ \mu\text{m}$ であり、表面積は $32.5\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。また、ベツト法により測定された表面積は $50.1\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0049】一方、重量平均分子量 24 万のポリスチレン 30 部を N, N-ジメチルアセトアミド 70 部に溶解した溶液をガラス板上に流延し、 60°C の熱風乾燥器中で乾燥させることにより得た非多孔質フィルムの水との接触角を共和界面化学株式会社製の液滴法 C-A-D 型接触角計を用いて測定したところ、接触角は 91° であった。

【0050】製造例 5

本製造例ではポリスチレンの繊維 (中実糸) 状多孔質体の製造例を示す。重量平均分子量 24 万のポリスチレン 30 部を N, N-ジメチルアセトアミド 70 部に溶解した溶液を直径 $0.36\ \text{mm}$ のノズルからメタノール中へ引き取りながら押出して凝固させた後、水およびメタノールにて洗浄し、真空乾燥することによりポリスチレンからなる外径 $0.45\ \text{mm}$ の繊維状の多孔質体 (5) を得た。

【0051】この多孔質体 (5) を切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、全体に渡って、約 $1\ \mu\text{m}$ の細孔が認められた。また、約 $10\ \text{mm}$ の長さ に切断した多孔質体 (5) をカルロエルバ社製の水銀圧入型ポロシメーターにて測定したところ、孔径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における孔径分布のピークは $0.88\ \mu\text{m}$ であり、表面積は $39.0\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。また、ベツト法により測定された表面積は $43.4\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0052】製造例 6

本製造例では比較例で試験する架橋ポリスチレン多孔質体の製造例を示す。モノマーとしてスチレン 90 部、架橋剤としてジビニルベンゼン 10 部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 1 部、相分離剤としてミリスチン酸メチル 45 部とトルエン 5 部の混合液 50 部を均一に溶解した混合溶液を、ポリアクリル酸 5 部を溶解させた水中に攪拌下に滴下して分散させた。この分散液を 60°C で 8 時間、その後 80°C まで昇温して 2 時間反応させた後、冷却し、次いで水およびエタノールで洗浄して相分離剤を除去した後、真空乾燥して、架橋度 8.16% の架橋ポリスチレンからなる平均粒径 $1\ \text{mm}$ の球状の多孔質体 (6) を得た。

【0053】この多孔質体 (6) を液体窒素温度で半分 に切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察

したところ、多孔質体全体にわたって約 $1\mu\text{m}$ の細孔が認められた。また、半分に切断した多孔質体(6)をカルロエルバ社製の水銀圧入型ポロシメーターにて測定したところ、孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲における孔径分布のピークは $1.1\mu\text{m}$ であり、表面積は $27.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、ベツト法により測定された表面積は $43.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0054】一方、相分離剤を添加しなかったこと以外は上記と同様にして得た混合溶液をシャーレ中に流延し、蓋をした状態で熱風乾燥器に入れて 60°C で8時間、その後 80°C まで昇温して2時間反応させることにより架橋ポリスチレン非多孔質フィルムを得、協和科学株式会社製の液滴法C-A-B型接触角計を用いて水との接触角を測定したところ、接触角は 90° であった。

【0055】製造例7

本製造例では比較例で試験する塩素化された架橋ポリスチレン多孔質体の製造例を示す。モノマーとしてスチレン280部、架橋剤として純度80重量%のジビニルベンゼン3部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド4部の混合溶液を、カルボキシメチルセルロース1部を溶解させた水1000部中に攪拌下に滴下して分散させた。この分散液を窒素雰囲気下で 70°C で4時間、その後 90°C まで昇温して1時間反応させた後、冷却し、次いで水で洗浄した後、真空乾燥して、架橋度0.68%、平均粒径 0.35mm の球状の低架橋ポリスチレンを得た。

【0056】次いで、得られた球状の低架橋ポリスチレン150部をフラスコに入れ、これにクロロメチルメチルエーテル650部および無水塩化第2鉄50部を投入し、窒素雰囲気および還流下にて40分間加熱反応させた。これを冷却後、メタノール中に投入し、ろ過した後、更にメタノールで洗浄し、真空乾燥して球状のクロロメチル化ポリスチレンを得た。

【0057】得られた球状のクロロメチル化ポリスチレン70部をフラスコに入れ、これに1,2-ジクロロエタン250部を加えて、室温で30分間攪拌して膨潤させた後、窒素雰囲気および攪拌下に無水塩化第2鉄21部を加え、更に1,1-ジクロロエタン90部を加えた。次いで12時間 70°C に保った後、冷却し、ろ別し、アセトン、メタノール、 0.5N 塩酸の順で洗浄した後、メタノールで置換し、真空乾燥してクロロメチル化架橋ポリスチレンからなる平均粒径 0.45mm の球状の多孔質体(7)を得た。

【0058】この多孔質体(7)を液体窒素温度で半分に切断し、走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、走査型電子顕微鏡の解像力(約 6nm)以上の孔径を有する細孔は観察されなかった。また、この多孔質体(7)は、ベツト法により測定された表面積は $1230\text{m}^2/\text{g}$ 、水銀ピクノメーター法により測定された体積空隙率は12.3%であり、これらから平均孔径は約

1.6nmと計算された。

【0059】実施例1

多孔質体(1)0.5gを、 $10\sim 10000$ 重量ppbの範囲で変更したいくつかのトリクロロエチレン水溶液各1000mlにそれぞれ添加し、密栓して12時間攪拌した後にトリクロロエチレン濃度(以下の実施例および比較例において、これを平衡濃度と称する)を測定した。一方コントロールとして、多孔質体(1)を添加しないこと以外は同じ条件の試験を行い、トリクロロエチレン濃度に変化がないことを確認した。測定して得られたトリクロロエチレンの濃度変化から多孔質体(1)1gあたりのトリクロロエチレン吸収量(平衡吸収量。以下同様)を算出し、平衡濃度に対する吸収量を図1に示した。図1から多孔質体(1)は平衡濃度 100ppb 以下の低濃度領域で下記比較例1で用いた架橋ポリスチレン多孔質体(6)に比べてトリクロロエチレンの吸収量が多く、また平衡濃度 1000ppb 以下の領域で下記比較例2~4で用いた活性炭、陰イオン交換樹脂およびクロロメチル化架橋ポリスチレン多孔質体(7)に比べてトリクロロエチレンの吸収量が著しく多いことが分かる。

【0060】実施例2および3

多孔質体(1)の代わりに実施例2では多孔質体(2)を、実施例3では多孔質体(3)をそれぞれ使用した以外は実施例1と同様にして、多孔質体(2)と(3)のそれぞれ1gあたりのトリクロロエチレン吸収量を算出し、平衡濃度に対する吸収量を図1に示した。図1から多孔質体(2)および(3)は平衡濃度 100ppb 以下の低濃度領域で下記比較例1で用いた架橋ポリスチレン多孔質体(6)に比べてトリクロロエチレンの吸収量が多く、また平衡濃度 1000ppb 以下の領域で下記比較例2~4で用いた活性炭、陰イオン交換樹脂およびクロロメチル化架橋ポリスチレン多孔質体(7)に比べてトリクロロエチレンの吸収量が著しく多いことが分かる。

【0061】比較例1~4

多孔質体(1)の代わりに比較例1では多孔質体(6)を、比較例2では水処理装置用の活性炭(武田薬品工業製、白鷺WHA)を、比較例3では架橋ポリスチレン樹脂を親水化してなる陰イオン交換樹脂[室町化学工業(株)製、ムロマックMSC-1、 $20\sim 50$ メッシュ]を、比較例4では多孔質体(7)をそれぞれ使用した以外は実施例1と同様にして、多孔質体(6)と活性炭と陰イオン交換樹脂と多孔質体(7)のそれぞれ1gあたりのトリクロロエチレン吸着・吸収量を算出し、平衡濃度に対する吸着・吸収量を図2に示した。図2から多孔質体(6)は平衡濃度 100ppb 以下の低濃度領域でトリクロロエチレンの吸収量が少なく、また活性炭、陰イオン交換樹脂および多孔質体(7)は平衡濃度 1000ppb 以下の領域でトリクロロエチレンの吸着

・吸収量が著しく少ないことが分かる。

【0062】実施例4

トリクロロエチレン水溶液の代わりに1, 1, 1-トリクロロエタン水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして多孔質体(1) 1gあたりの1, 1, 1-トリクロロエタン吸収量を算出し、1, 1, 1-トリクロロエタンの平衡濃度に対する吸収量を図3に示した。図3から多孔質体(1)は平衡濃度1000ppb以下の領域で下記比較例5および6で用いた多孔質体(6)および活性炭に比べて1, 1, 1-トリクロロエタンの吸収量が著しく多いことが分かる。

【0063】実施例5

多孔質体(1)の代わりに多孔質体(2)を用い、かつトリクロロエチレン水溶液の代わりに1, 1, 1-トリクロロエタン水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして多孔質体(2) 1gあたりの1, 1, 1-トリクロロエタン吸収量を算出し、1, 1, 1-トリクロロエタンの平衡濃度に対する吸収量を図3に示した。図3から多孔質体(2)は平衡濃度1000ppb以下の領域で下記比較例5および6で用いた多孔質体(6)および活性炭に比べて1, 1, 1-トリクロロエタンの吸収量が多いことが分かる。

【0064】比較例5および6

多孔質体(1)の代わりに比較例5では多孔質体(6)を、比較例6では水処理装置用の活性炭(武田薬品工業製、白鷺WHA)をそれぞれ用い、かつトリクロロエチレン水溶液の代わりに1, 1, 1-トリクロロエタン水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、多孔質体(6)と活性炭のそれぞれ1gあたりの1, 1, 1-トリクロロエタン吸着・吸収量を算出し、1, 1, 1-トリクロロエタンの平衡濃度に対する吸着・吸収量を図3に示した。図3から多孔質体(6)と活性炭は平衡濃度1000ppb以下の領域で1, 1, 1-トリクロロエタンの吸着・吸収量が少ないことが分かる。

【0065】実施例6

トリクロロエチレン水溶液の代わりにテトラクロロエチレン水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして多孔質体(1) 1gあたりのテトラクロロエチレン吸収量を算出し、テトラクロロエチレンの平衡濃度に対する吸収量を図4に示した。図4から多孔質体(1)は平衡濃度1000ppb以下の領域で下記比較例7および8で用いた多孔質体(6)および活性炭に比べてテトラクロロエチレンの吸収量が多いことが分かる。

【0066】実施例7

多孔質体(1)の代わりに多孔質体(2)を用い、かつトリクロロエチレン水溶液の代わりにテトラクロロエチレン水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして多孔質体(2) 1gあたりのテトラクロロエチレン吸収量を算出し、テトラクロロエチレンの平衡濃度に対する吸収量を図4に示した。図4から多孔質体(2)は平衡濃度1

000ppb以下の領域で下記比較例7および8で用いた多孔質体(6)および活性炭に比べてテトラクロロエチレンの吸収量が多いことが分かる。

【0067】比較例7および8

多孔質体(1)の代わりに比較例7では多孔質体(6)を、比較例8では水処理装置用の活性炭(武田薬品工業製、白鷺WHA)をそれぞれ用い、かつトリクロロエチレン水溶液の代わりにテトラクロロエチレン水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、多孔質体(6)と活性炭のそれぞれ1gあたりのテトラクロロエチレン吸着・吸収量を算出し、テトラクロロエチレンの平衡濃度に対する吸着・吸収量を図4に示した。図4から多孔質体(6)と活性炭は平衡濃度1000ppb以下の領域でテトラクロロエチレンの吸着・吸収量が少ないことが分かる。

【0068】実施例8

トリクロロエチレン水溶液の代わりにクロロホルム水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして多孔質体(1) 1gあたりのクロロホルム吸収量を算出し、クロロホルムの平衡濃度に対する吸収量を図5に示した。図5から多孔質体(1)は平衡濃度300ppb以下の領域で下記比較例9および10で用いた多孔質体(6)および活性炭に比べてクロロホルム吸収量が多いことが分かる。

【0069】実施例9

多孔質体(1)の代わりに多孔質体(2)を用い、かつトリクロロエチレン水溶液の代わりにクロロホルム水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして多孔質体(2) 1gあたりのクロロホルム吸収量を算出し、クロロホルムの平衡濃度に対する吸収量を図5に示した。図5から多孔質体(2)は平衡濃度300ppb以下の領域で下記比較例9および10で用いた多孔質体(6)および活性炭に比べてクロロホルムの吸収量が多いことが分かる。

【0070】比較例9および10

多孔質体(1)の代わりに比較例9では多孔質体(6)を、比較例10では水処理装置用の活性炭(武田薬品工業製、白鷺WHA)をそれぞれ用い、かつトリクロロエチレン水溶液の代わりにクロロホルム水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、多孔質体(6)と活性炭のそれぞれ1gあたりのクロロホルム吸着・吸収量を算出し、クロロホルムの平衡濃度に対する吸着・吸収量を図5に示した。図5から多孔質体(6)と活性炭は平衡濃度300ppb以下の領域でクロロホルムの吸着・吸収量が著しく少ないことが分かる。

【0071】実施例10

上下にそれぞれ接続口の付いた内径40mmの円筒形のポリプロピレン製の容器に、実施例1で作成した多孔質体(1) 67gを充填して固定床型(充填カラム型)の水処理装置を作成した。この水処理装置に脱気された水を通して、多孔質体(1)間に存在する気泡および多孔

質体(1)の細孔中の空気を除去した後、水処理装置の上部から下向き方向にトリクロロエチレンを147ppb含有する蒸留水を毎分0.5リットルの流量で流したところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期には4ppbであったが、その後徐々に上昇し、200リットル流出時には14ppbとなった。そして、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は720リットルであった。

【0072】実施例11

多孔質体(1)の充填カラムの後に、同様の容器に活性炭67gを充填した活性炭充填カラムを接続した水処理装置を作成して用いた以外は実施例10と同様にして試験を行ったところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期は1ppb以下、400リットル流出時には3ppbであった。また、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は1900リットルであった。

【0073】実施例12

多孔質体(1)の充填カラムの前に、同様の容器に活性炭67gを充填した活性炭充填カラムを接続した水処理装置を作成して用いた以外は実施例10と同様にして試験を行ったところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期には2ppb、200リットル流出時には5ppbであった。また、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は1700リットルであった。

【0074】比較例11

多孔質体(1)の充填カラムの代わりに実施例11で使用了活性炭充填カラムのみ用いた以外は実施例10と同様にして試験を行ったところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、初期には3ppb、200リットル流出時には45ppbであった。また、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は280リットルであった。

【0075】実施例13

トリクロロエチレンを147ppb含有する蒸留水の代わりに、トリクロロエチレンを147ppb含有し、かつ塩素濃度が0.7ppmの水道水を使用した以外は実施例10と同様にして試験を行ったところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期には4ppb、200リットル流出時には8ppbであった。また、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は700リットルであった。更に3000リットルまで通水をつづけたが、流出水中のトリクロロエチレン濃度は147ppbを越えることはなかった。これにより、多孔質体(1)を水処理用材料として組み込んでなる水処理装置は、トリクロロエチレンと塩素を含有する水进行处理してもトリクロロエチレンの吸収効率は変わらないことが分かる。

【0076】比較例12

多孔質体(1)の充填カラムの代わりに実施例11で使用了活性炭充填カラムのみを接続した水処理装置を作成して用い、かつトリクロロエチレンを147ppb含有する蒸留水の代わりにトリクロロエチレンを147ppb含有し、かつ塩素濃度が0.7ppmの水道水を使用した以外は実施例10と同様にして試験を行ったところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期には3ppbであり、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまで通水量は105リットルであった。更に通水を続けたところ、通水量300リットルで流出水のトリクロロエチレン濃度が170ppbになった。これにより、活性炭のみを水処理用材料として組み込んでなる水処理装置は、トリクロロエチレンと塩素を含有する水进行处理すると、トリクロロエチレンの吸収量が大幅に低下すること、および通水を続けると流出水中のトリクロロエチレン濃度が処理する前の水の濃度より高くなる場合があることが分かる。

【0077】実施例14

中空糸状の多孔質体(4)67gを長さ約30cmのU時型に束ね、直径7cmのポリカーボネート製のパイプに装填し、中空糸端部において中空糸間および中空糸とパイプ間をポリウレタン樹脂にて封止して、全濾過型の水処理装置を作成した。この水処理装置に脱気された水を通して、多孔質体(4)間に存在する気泡および多孔質体(4)の細孔中の空気を除去した後、中空糸外側に毎分0.5リットルでトリクロロエチレン147ppbを含有する蒸留水を導入し、ろ過された水を中空糸開口部より流出させたところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期には2ppb、200リットル流出時には8ppbであった。また、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は770リットルであった。

【0078】実施例15

繊維状の多孔質体(5)67gをポリプロピレン製の芯のまわりに巻き長さ約15cmに緩巻きにし、芯ごと直径7cmのポリカーボネート製のパイプに装填し、パイプ両端部に配管接続口を設けて、固定床型の水処理装置を作成した。この水処理装置に脱気された水を通して、多孔質体(5)間に存在する気泡および多孔質体(5)の細孔中の空気を除去したのち、毎分0.5リットルでトリクロロエチレン147ppbを含有する蒸留水を導入したところ、流出水のトリクロロエチレン濃度は、流出初期には3ppb、200リットル流出時には10ppbであった。また、流出水のトリクロロエチレン濃度が73.5ppb(流入水中の濃度の1/2)となるまでの通水量は750リットルであった。

【0079】

【発明の効果】本発明の塩素系有機溶剤の吸収方法およ

び水処理装置は、広い濃度範囲に渡って水中の塩素系有機溶剤を良く吸収し、吸収容量も高い。即ち、平衡濃度（多孔質体と水溶液間で平衡状態にある時の水溶液中の塩素系有機溶剤濃度。近似的には処理された水の塩素系有機溶剤濃度）が5～1000ppbとなる範囲において活性炭の2～20倍にも上り、平衡濃度が5～100ppbという極低濃度から低濃度の範囲においても高い吸収容量を維持する。更に、水に塩素が含有されている場合であっても、塩素系有機溶剤の吸収容量が低下せず、一度吸収した塩素系有機溶剤は水処理中に溶出することがなく、特に上水の造水や上水の再処理に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 平衡濃度に対する多孔質体（1）と（2）と *

【図1】

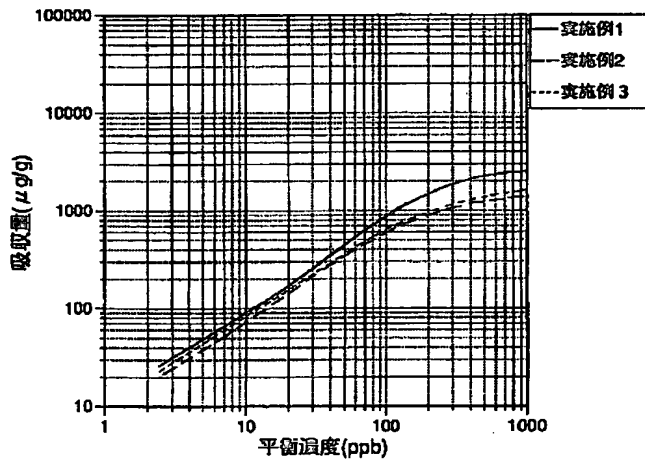


図1

*（3）のそれぞれ1gあたりのトリクロロエチレン吸収量を示す図である。

【図2】 平衡濃度に対する多孔質体（6）と活性炭と陰イオン交換樹脂と多孔質体（7）のそれぞれ1gあたりのトリクロロエチレン吸着・吸収量を示す図である。

【図3】 平衡濃度に対する多孔質体（1）と（2）と（6）と活性炭のそれぞれ1gあたりの1, 1, 1-トリクロロエタン吸収量を示す図である。

【図4】 平衡濃度に対する多孔質体（1）と（2）と（6）と活性炭のそれぞれ1gあたりのテトラクロロエチレン吸収量を示す図である。

【図5】 平衡濃度に対する多孔質体（1）と（2）と（6）と活性炭のそれぞれ1gあたりのクロロホルム吸収量を示す図である。

【図2】

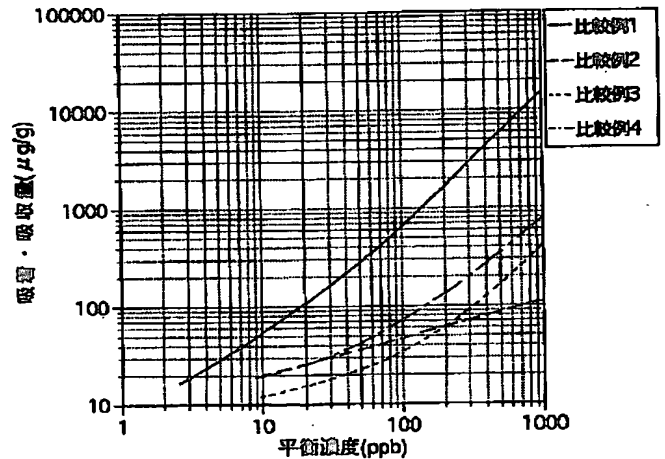


図2

【図3】

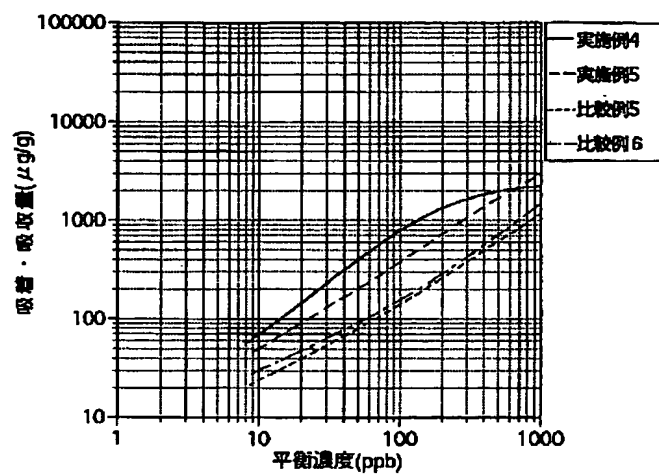


図3

【図4】

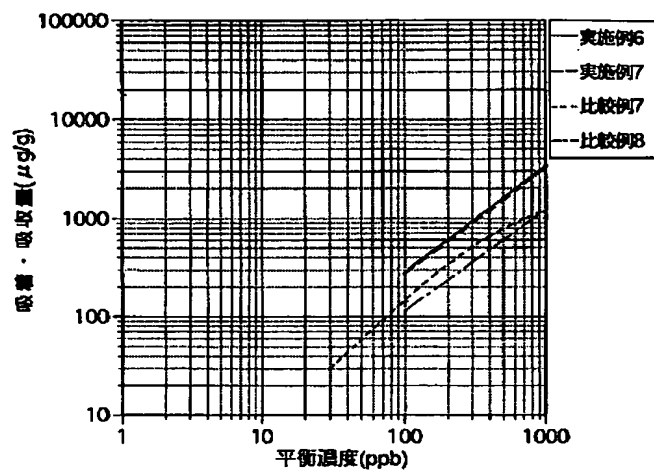


図4

【図5】

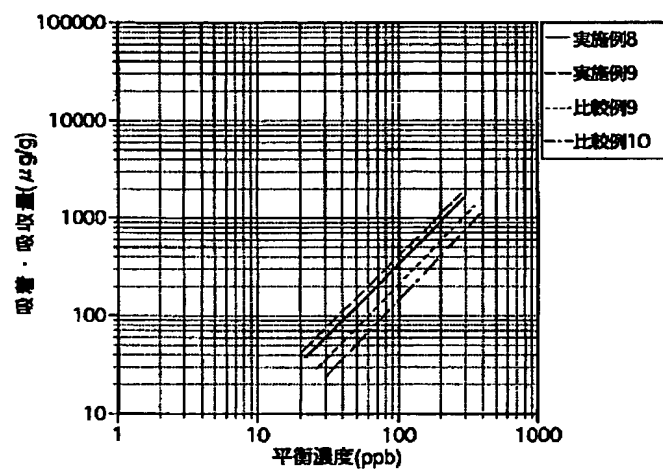


図5

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 8 F 212/02

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 8 F 212/02

技術表示箇所